






RHODIUM AND IRIDIUM COMPLEXES





Patent number: WO02081488
Publication date: 2002-10-17
Inventor: STOESSEL PHILIPP (DE); SPREITZER HUBERT (DE);
BECKER HEINRICH (DE)
Applicant: COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS (DE);
STOESSEL PHILIPP (DE); SPREITZER HUBERT (DE);
BECKER HEINRICH (DE)
Classification:
- **International:** **C07F15/00; C07F15/00;** (IPC1-7): C07F15/00;
H05B33/00
- **European:** C07F15/00N3B; C07F15/00N6B
Application number: WO2002EP03704 20020403
Priority number(s): DE20011016962 20010405

Also published as:

 EP1379534 (A1)
 US2006065890 (A1)
 US2004133004 (A1)
 DE10116962 (A1)
 CN1500093 (A)

more >>

Cited documents:

 XP002196400
 XP002196399
 XP002196401
 XP002196402

Report a data error here**Abstract of WO02081488**

The invention relates to novel organometallic compounds which are phosphorescence emitters. Such compounds can be used as active constituents (= functional materials) in a series of different applications which can be associated with the electronic industry in the broader sense. The inventive compounds correspond to formulae (1), (1a), (11) and (11a).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Oktober 2002 (17.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/081488 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07F 15/00,
H05B 33/00

SPREITZER, Hubert [DE/DE]; Bruno-Taut-Strasse 20,
68519 Viernheim (DE). BECKER, Heinrich [DE/DE];
Zum Talblick 30, 61479 Glashütten (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/03704

(74) Anwälte: DÖRR, Klaus usw.; Industriepark Höchst,
Gebäude F 821, 65926 Frankfurt (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. April 2002 (03.04.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, KR, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 16 962.0 5. April 2001 (05.04.2001) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS
GMBH [DE/DE]; 65926 Frankfurt (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STÖSSEL, Philipp
[DE/DE]; Hortensien-Ring 17, 65929 Frankfurt (DE).



WO 02/081488 A1

(54) Title: RHODIUM AND IRIIDIUM COMPLEXES

(54) Bezeichnung: RHODIUM-UND IRIIDIUM-KOMPLEXE

(57) Abstract: The invention relates to novel organometallic compounds which are phosphorescence emitters. Such compounds can be used as active constituents (= functional materials) in a series of different applications which can be associated with the electronic industry in the broader sense. The inventive compounds correspond to formulae (1), (1a), (11) and (11a).

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt neuartige metallorganische Verbindungen die Phosphoreszenz-Emitter sind. Derartige Verbindungen sind als Wirkkomponenten (=Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, einsetzbar. Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden durch die Formeln (1), (1a), (11) und (11a) beschrieben.

Beschreibung

Rhodium- und Iridium-Komplexe

- 5 Metallorganische Verbindungen - speziell Verbindungen der d⁸-Metalle - werden in naher Zukunft als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, Einsatz als funktionelle Komponenten finden.
- 10 Bei den auf organischen Komponenten basierenden Organischen-Elektrolumineszenz-Vorrichtungen (allg. Beschreibung des Aufbaus vgl. US-A-4,539,507 und US-A-5,151,629) bzw. deren Einzelbauteilen, den Organischen-Lichtemittierenden-Dioden (OLEDs) ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die erhältlichen Auto-Radios mit "Organischem Display" der Firma
- 15 Pioneer belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Trotz allem sind hier noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln.
- 20 Eine Entwicklung hierzu, die sich in den letzten beiden Jahren abzeichnet, ist der Einsatz von metallorganischen Komplexen, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen [M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, **1999**, 75, 4-6].
- 25 Aus theoretischen Spin-statistischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenz-Emitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese neue Entwicklung durchsetzen wird, hängt stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile (Triplet-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in den OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen für praktische Anwendung sind hier
- 30 insbesondere eine hohe operative Lebensdauer, eine hohe Stabilität gegenüber Temperaturbelastung und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung, um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen.

Daneben muß der effiziente chemische Zugang zu den entsprechenden Organo-Metall-Verbindungen gegeben sein. Von besonderem Interesse sind dabei Organo-Rhodium- und Iridium-Verbindungen. Bei diesen ist vor allem unter Berücksichtigung des Rhodium- bzw. des Iridiumpreises von maßgebender Bedeutung, daß ein effizienter Zugang zu entsprechenden Derivaten ermöglicht wird.

In der Literatur wurden bis jetzt zwei Bautypen von OLEDs, die Phosphoreszenzmitter als farbgebende Komponenten aufweisen, beschrieben. Der erste Typ (Typ 1) hat typischerweise den folgenden Schicht-Aufbau [M. E. Thompson et. al., Proceedings of SPIE, 31.07 - 02.08.2000, San Diego, USA, Volume 4105, Seite 119 - 124]:

1. Trägerplatte = Substrat (üblicherweise Glas oder Kunststoffolien).
2. Transparente Anode (üblicherweise Indium-Zinn-Oxid, ITO).
3. Lochtransport-Schicht: üblicherweise auf Basis von Triarylamin-Derivaten.
4. Elektronentransport- und Emissions-Schicht: diese Schicht besteht aus einem Elektronentransportmaterial, das mit dem Phosphoreszenzmitter dotiert ist.
5. Elektronentransport-Schicht: größtenteils auf Basis von Aluminium-tris-8-hydroxy-chinoxalinat (AlQ₃).
6. Kathode: hier werden in der Regel Metalle, Metallkombinationen oder Metalllegierungen mit niedriger Austrittsfunktion verwendet so z. B. Al-Li.

Der zweite Typ (Typ 2) hat typischerweise den folgenden Schicht-Aufbau [T. Tsutsui et al. Jpn. J. Appl. Phys., 1999, 38, L 1502 - L 1504]:

1. Trägerplatte = Substrat (üblicherweise Glas oder Kunststoffolien).
2. Transparente Anode (üblicherweise Indium-Zinn-Oxid, ITO).
3. Lochtransport-Schicht: üblicherweise auf Basis von Triarylamin-Derivaten.
4. Matrix- und Emissions-Schicht: diese Schicht besteht aus einem Matrixmaterial üblicherweise auf Basis von Triarylamin-Derivaten, das mit dem Phosphoreszenzmitter dotiert ist.
5. Elektronentransport-/Lochblockier-Schicht: üblicherweise auf Basis von Stickstoff-Heterocyclen.
6. Elektronentransport-Schicht: größtenteils auf Basis von Aluminium-tris-8-hydroxy-chinoxalinat (AlQ₃).

7. Kathode: hier werden in der Regel Metalle, Metallkombinationen oder Metalllegierungen mit niedriger Austrittsfunktion verwendet so z. B. Al.

Es ist auch möglich das Licht aus einer dünnen transparenten Kathode auszukoppeln. Diese Vorrichtungen werden entsprechend (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und schließlich auch hermetisch eingesiegelt, da sich i. d. R. die Lebensdauer derartiger Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft drastisch verringert.

Die Kenndaten der oben beschriebenen OLED's zeigen zwei Schwachpunkte auf:

Zum einen, sind die bis jetzt beschriebenen Phosphoreszenzemitter auf der Basis von Iridium-Komplexen nicht zum Bau von *roten* OLED's geeignet, da keiner der bekannten Phosphoreszenzemitter im Roten, d.h. bei einer Emissionswellenlänge von größer als 615 nm emittiert. Es wurde zwar von orangen Phosphoreszenzemittern berichtet [M. E. Thompson et. al., Proceedings of SPIE, 31.07 - 02.08.2000, San Diego, USA, Volume 4105, Seite 119 - 124], nicht aber von solchen, die einen gesättigten Rot-Ton erzeugen.

Zum anderen, geht aus den Effizienz - Helligkeits - Kurven hervor, daß die Effizienz mit steigender Helligkeit stark abnimmt. Dies bedeutet, daß die in der Praxis notwendigen großen Helligkeiten nur über eine hohe Leistungsaufnahme erreicht werden können. Große Leistungsaufnahmen setzen aber große Batterieleistungen portabler Geräte (Mobile-Phones, Lap-Tops etc.) voraus. Außerdem kann die große Leistungsaufnahme, die zum großen Teil in Wärme umgesetzt wird, zur thermischen Schädigung des Displays führen.

Aus diesen Mängeln im Stand der Technik ergeben sich die folgenden Aufgaben. Zum einen besteht Bedarf zur Erzeugung von z. B. roten Triplett-Emittern gegeben, zum anderen müssen Triplett-Emitter bereitgestellt werden, die auch bei großen Helligkeiten lineare Effizienz - Helligkeits - Kurven aufweisen.

5'-Mono-, 5',5''-Di- und 5',5'',5'''-Tris-diarylamino-funktionalisierte tris-orthometallierte Organo-Rhodium- und Organo-Iridium-Verbindungen - gemäß Verbindungen (I/Ia) oder (II/IIa)-, die Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind, werden zentrale Schlüsselbausteine zur Erzeugung hocheffizienter Triplett-Emitter sein. Über eine entsprechende Diarylamino-Funktionalisierung können entscheidende Materialeigenschaften wie die Wellenlänge der Phosphoreszenzemission d. h. die Farbe, die Phosphoreszenzquantenausbeute und die Redox- und Temperaturstabilität der Emitter, um nur einige Eigenschaften beispielhaft zu nennen, eingestellt werden.

Außerdem besteht Bedarf am kovalenten Einbau dieser aktiven, lichtemittierenden Zentren in eine Vielzahl von Polymeren. So sind hier - ausgehend von den genannten Strukturen (s. Beispiele 13, 22, 23, 24) - typische C-C-Verknüpfungsreaktionen (z. B. STILLE- oder SUZUKI-Kupplung) möglich, um damit diese halogenfunktionalisierten Verbindungen entweder weiter zu funktionalisieren, oder als (Co)monomere bei der Darstellung von entsprechenden Polymeren zu verwenden.

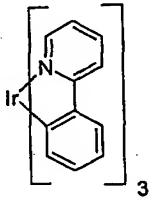
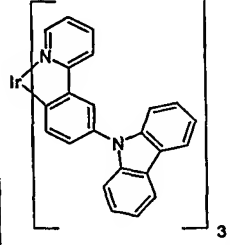
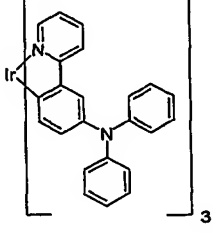
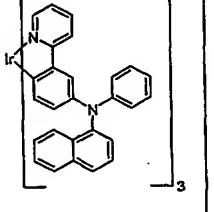
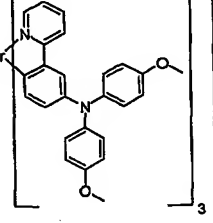
Die Klasse der 5'-Mono-, 5',5''-Di- und 5',5'',5'''-Tris-diarylamino-funktionalisierten tris-orthometallierten Organo-Rhodium- und Organo-Iridium-Verbindungen - gemäß Verbindungen (I/Ia) oder (II/IIa)- ist neu und bisher in der Literatur nicht beschrieben worden, ihre effiziente Darstellung und Verfügbarkeit als Reinstoffe ist aber für eine Reihe von elektro-optischen Anwendungen von großer Bedeutung.

Überraschend wurde nun gefunden, daß sich die Wellenlänge der Phosphoreszenzemission, d.h. die "Farbe" des emittierten Lichtes, über einen großen Wellenlängenbereich gezielt einstellen läßt (s. Tabelle 1) .

Im Vergleich zur unsubstituierten Stammverbindung, dem *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III), das eine Phosphoreszenz im Grünen aufweist, zeigen die 5'''-Tris-diarylamino-funktionalisierten tris-orthometallierten Organo-Iridium-Verbindungen - gemäß den Beispielen 1, 3, 4, 5 - eine bathochrom verschobene Phosphoreszenzemission. Innerhalb der Reihe der Substituenten N-Carbazolyl-, Diphenylamino-, N-(1-Naphthyl)-N-phenyl-amino-, Bis(4-methoxyphenyl)amino- nimmt die bathochrome Verschiebung des Phosphoreszenzmaximums zu.

Dementsprechend emittiert z. B. das *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-(N-bis(4-methoxyphenyl))phenyl)- κ C]-iridium(III) - gemäß Beispiel 5 - im Roten (s. Tabelle 1).

Tabelle 1: Einfluß der 5'-Substituenten auf Absorption und Phosphoreszenz

Referenz	s. Beispiel 1	s. Beispiel 3	s. Beispiel 4	s. Beispiel 5
$\text{Ir}(\text{2-PhPy})_3$ 				
λ_{max} , Absorption 377 nm	λ_{max} , Absorption 385 nm	λ_{max} , Absorption 418 nm	λ_{max} , Absorption 379 nm	λ_{max} , Absorption 422 nm
λ_{max} , Emission 523 nm	λ_{max} , Emission 529 nm	λ_{max} , Emission 581 nm	λ_{max} , Emission 594 nm	λ_{max} , Emission 620 nm
Grün	Grün	Gelb	Orange	Rot

λ_{max} , Absorption:

λ_{max} , Emission:

Meßbedingungen:

Referenz, $\text{Ir}(\text{2-PhPy})_3$:

Maximum der langwelligsten Absorptionsbande

Maximum der Phosphoreszenzbande nach Anregung im Maximum der langwelligsten Absorptionsbande

Lösung in Dichlormethan, Konzentration: 10^{-4} - 10^{-5} M /

Hydrazinhydrat 10^{-3} M, T = 25°C,

fac-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]-iridium(III), die unsubstituierte Stammverbindung

Rote Phosphoreszenzemitter sind insbesondere zur Herstellung von Vollfarbdisplays, für welche die Grundfarben ROT-GRÜN-BLAU verfügbar sein müssen, von entscheidender Bedeutung.

Als nächstliegender Stand der Technik der übergangsmetallkatalysierten Diarylaminierungen von rein organischen Arylchloriden, -bromiden, -iodiden sind vor allem die Arbeiten von J. F. Hartwig et al., S. L. Buchwald et al., aber auch von S. P.

Nolan et al. zu nennen. Aus der großen Zahl von Veröffentlichungen zu diesem Reaktionstyp sei im Folgenden auf einige ausgewählte Arbeiten verwiesen.

Hartwig und Buchwald beschreiben insbesondere Nickel- und Palladium-katalysierte Aminierungsreaktion unter Verwendung von Phosphinliganden und einer Base [J. F. Hartwig et al.: J. Am. Chem. Soc. 2000, 122(19), 4618-4630; J. Org. Chem. 1999, 64(15); S. L. Buchwald et al.: J. Organomet. Chem. 1999, 576(1-2), 125-146; US-A-005,576,460; s. auch EP 0 802 173 A1]. Typischerweise werden bei diesen Reaktionstypen Umsätze von 70 - 98 % erreicht. Problematisch gestaltet sich die Reinigung der Rohprodukte, die häufig durch aufwendige chromatographische Verfahren erfolgt.

Neben den oben beschriebenen Verfahren sind Nickel- bzw. Palladium-katalysierte Diarylaminierungsreaktionen an rein organischen Arylhalogeniden, insbesondere Arylchloriden, unter Verwendung stickstoff-haltiger Ligandensysteme und einer Base, beschrieben worden. Als stickstoff-haltige Ligandensysteme haben sich Imidazol-2-ylidene bzw. deren protonierte Form, die Imidazolium-Salze, aber auch Amine bewährt [S. P. Nolan et al.: Org. Lett. 2000, 2(14), 2053-2055, Org. Lett. 1999, 1(8), 1307-1309]. Auch hier werden an einfachen Modellsubstraten typischerweise Umsätze von 70 - 95 % erreicht, wobei die Reinigung der Rohprodukte durch aufwendige chromatographische Verfahren erfolgt.

Die übergangsmetallkatalysierte Diarylaminierung von koordinativ an ein Metallzentrum gebundenen Arylhalogeniden - d.h. von *metallorganischen Arylhalogeniden* - wie sie im Folgenden beschrieben ist, ist neu und in der Literatur bisher nicht bekannt.

Es wurde überraschend gefunden, daß die neuen Diarylamino-substituierten Organometallverbindungen (I/Ia) oder (II/IIa) - gemäß Schema 1 und 2 - ausgehend von den 5'-Mono-, 5',5''-Di- und 5',5'',5'''-Trihalogen-substituierten tris-orthometallierten Organo-Rhodium bzw. Organo-Iridium-Verbindungen (III) bzw. (IV) [Darstellung gemäß der nicht offengelegten DE 10109027.7], d. h. ausgehend von *metallorganischen Arylhalogeniden* - durch die übergangsmetallkatalysierte Umsetzung mit einem organischen Diarylamin, in Anwesenheit eines Phosphor-

bzw. Stickstoff-haltigen Additivs und einer Base, sowie unter geeigneter Wahl der Reaktionsparameter wie Reaktionstemperatur, Reaktionsmedium, Konzentration und Reaktionszeiten reproduzierbar in etwa 90 - 98 % iger Ausbeute, ohne Verwendung chromatographischer Reinigungsverfahren, gegebenenfalls nach Umkristallisation, in Reinheiten von > 99 % nach NMR bzw. HPLC erhalten werden (siehe Beispiel 1-4).

Das oben beschriebene Verfahren zeichnet sich durch drei Eigenschaften besonders aus:

Erstens ist die Übergangsmetallkatalysierte, selektive 5'-Mono-, 5',5"-Di- und 5',5'',5'''-Tri-Diarylaminiierung von koordinativ gebundenen Arylhalogeniden - d.h. von *metallorganischen Arylhalogeniden* - unerwartet und in dieser Form nicht bekannt.

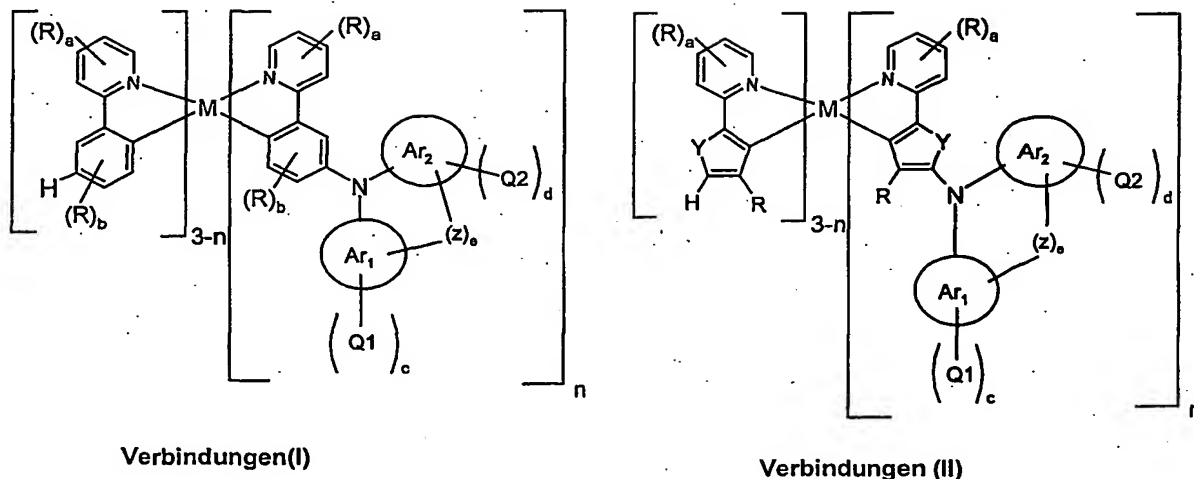
Zweitens ist der hohe erzielte Umsatz, der sich in den reproduzierbar sehr guten Ausbeuten an isoliertem Produkt widerspiegelt, unerwartet und einzigartig für die Diarylaminiierung von koordinativ gebundenen Arylhalogeniden.

Drittens fallen die erhaltenen Verbindungen, ohne aufwendige chromatographische Reinigung, gegebenenfalls nach Umkristallisation, in sehr guten Reinheiten von > 99 % nach NMR bzw. HPLC an. Dies ist für die Verwendung in optoelektronischen Bauelementen, bzw. der Benutzung als Zwischenprodukte für die Darstellung entsprechender Verbindungen essentiell.

Wie oben geschildert, sind die erfindungsgemäßen Verbindungen nicht vorbeschrieben und damit neu.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit die Verbindungen (I) und (II), gemäß Schema 1,

Schema 1:



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

5	M	Rh, Ir;
	Y	O, S, Se;
	Z	B-R ¹ , C(R) ₂ , -CH=CH-, -CR ¹ =CH-, -CR ¹ =CR ¹ -, C=O, NH, NR ¹ , PR ¹ , P(O)R ¹ , P(S)R ¹ , O, S, S=O, S(=O) ₂ , Se oder eine C-C-Einfachbindung;
10	R	ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, NO ₂ , CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH ₂ -Gruppen durch -O-, -S-, -NR ¹ -, oder -CONR ² - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen,
15		die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
20	Ar ₁ , Ar ₂	eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen;
	Q1, Q2	ist, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten und steht für F, Cl, Br, CN, NO ₂ oder eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH ₂ -Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR ¹ -, -(NR ² R ³) ⁺ A ⁻ , oder -CONR ⁴ - ersetzt sein können und wobei ein
25		

oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atome, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann;

A^- ein einfach geladenes Anion oder dessen Äquivalent;

5 R^1, R^2, R^3, R^4 sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

a ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt 0 oder 1;

b ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1;

10 c, d ist 0, 1, 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt 0 oder 1;

e ist 0 oder 1

n ist 1, 2 oder 3

15 Auch wenn dies aus der Beschreibung hervorgeht, sei hier noch mal explizit darauf verwiesen, daß für $e = 1$ und $Z = \text{C-C-Einfachbindung}$ die beiden Arylreste Ar_1 und Ar_2 über eine C-C-Einfachbindung verknüpft sind.

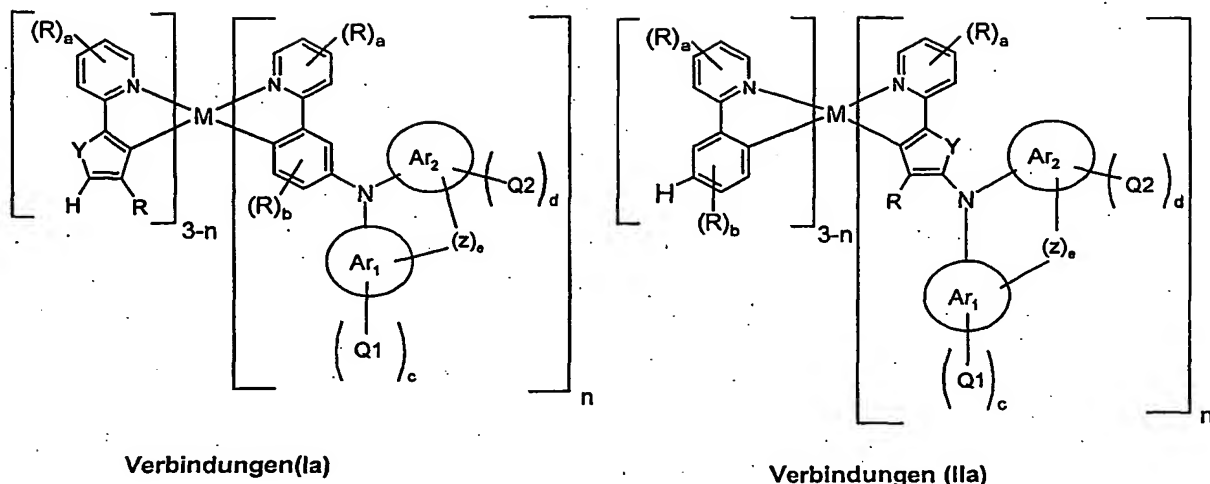
Ebenfalls sei darauf hingewiesen, daß für $e = 0$ für beliebige Z keine Verknüpfung zwischen Ar_1 und Ar_2 vorhanden ist.

20

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung sind solche Rh- bzw. Ir-komplexe, die gleichzeitig Liganden vom Typ wie bei Verbindungen (I) und solche von Verbindungen (II) aufweisen, d.h. gemischte Ligandensysteme. Diese werden durch die Formeln (Ia) und (IIa) - gemäß Schema 2 - beschrieben:

25

Schema 2:



wobei die Symbole und Indizes die unter den Formeln (I) und (II) genannten Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen (Ia), (II) und (IIa), bei denen für das Symbol Y = O, S gilt.

Bevorzugt sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen (I), (Ia), (II) und (IIa), bei denen für das Symbol Z = C(R)₂, -CH=CH-, -CR¹=CH-, -CR¹=CR¹-, C=O, NH, NR¹, O, S und C-C-Einfachbindung gilt.

Bevorzugt sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen (I), (Ia), (II) und (IIa), bei denen für das Symbol R = H, F, Cl, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 6 C-Atomen gilt.

Bevorzugt sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen (I), (Ia), (II) und (IIa), bei denen für die Symbole Ar₁ und Ar₂ = gleich oder verschieden, bei jedem Auftreten, und steht für Phenyl, 1- bzw. 2-Naphthyl, 1-, 2- bzw. 9-Anthracenyl, 2-, 3- bzw. 4-Pyridinyl, 2-, 4- bzw. 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 3- bzw. 4-Pyridazinyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- bzw. 8-Chinolinyl, 2- bzw. 3-Pyrrolyl, 3-, 4-, 5-Pyrazolyl, 2-, 4-, 5-Imidazolyl, 2-, 3-Thiophenyl, 2-, 3-Selenophenyl, 2- bzw. 3-Furanyl und 2-(1,3,4-Oxadiazol)yl gilt.

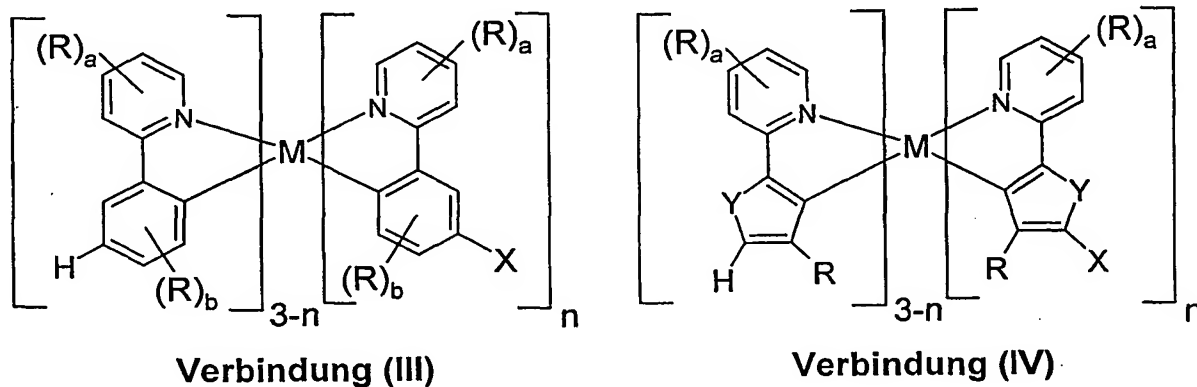
Bevorzugt sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen (I), (Ia), (II) und (IIa), bei denen die Diarylamino-Einheit Ar₁-N-Ar₂ einer Diphenylamino-, einer N-(1-naphthyl)-

phenyl-amino-, einer Di(1-naphthyl)amino-, einer N-(2-naphthyl)-N-phenyl-amino-, einer Di(2-naphthyl)amino-, einer Bis(4-methoxyphenyl)amino-, einer Bis(4-Dimethylaminophenyl)amino-, einer Carbazolyl-, einer 3,6-Dichlorcarbazolyl-, einer 3,6-Dibromcarbazolyl-, einer Phenoxazin- oder einer Phenothiazin-Einheit entspricht.

Bevorzugt sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen (I), (Ia), (II) und (IIa), bei denen für die Symbole Q1 und Q2 = H, F, Cl, Br, CN, NO₂ oder eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, wobei eine CH₂-Gruppe durch -NR¹- ersetzt sein kann, gilt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind prinzipiell durch verschiedene Verfahren herstellbar, es hat sich jedoch das im folgenden beschriebene Verfahren als besonders gut geeignet herausgestellt.

Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung Verfahren zur Herstellung der Verbindungen (I) bzw. (II), durch Umsetzung der Verbindungen (III) bzw. (IV),

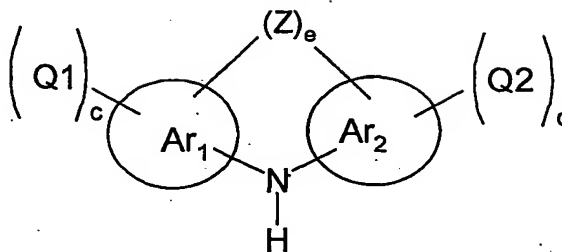


worin:

X Cl, Br oder I ist,

und M, die Reste R und die Indizes a, und b und n die unter Verbindung (I) bzw. (II) genannten Bedeutungen haben,

mit einem sekundären Diaryl-Amin der Formel (I)



Formel (I)

worin die Reste Z, Ar₁, Ar₂, Q1 und Q2 und die Indizes c, d und e die unter Verbindungen (I) bzw. (II) genannten Bedeutungen haben, in einem

Reaktionsmedium und in Gegenwart eines Übergangsmetalls bzw. einer Übergangsmetallverbindung, eines Phosphor-haltigen bzw. Stickstoff-haltigen Additives und einer Base.

Erfindungsgemäße Übergangsmetalle bzw. Übergangsmetallverbindungen sind Nickel oder Nickelverbindungen bzw. Palladium oder Palladiumverbindungen.

Erfindungsgemäß sind Nickel bzw. Nickelverbindungen wie z.B. elementares Nickel, Nickelschwamm, Nickel auf Kieselgur, Nickel auf Aluminiumoxid, Nickel auf Silica, Nickel auf Kohle, Nickel(II)acetat, Nickel(II)acetylacetonat, Nickel(II)chlorid, -bromid, iodid, Additionsverbindungen des Typs NiL₂X₂ wobei X Chlor, Brom, Iod und L einem neutralen Liganden wie z. B. Ammoniak, Acetonitril, Propionitril, Benzonitril, entspricht, Nickel(II)nitrat, Nickel(II)sulfat, Nickel(II)oxalat, Bis-cyclooctadiennickel(0).

Erfindungsgemäß sind Palladium bzw. Palladiumverbindungen wie z.B. elementares Palladium, Palladiumschwamm, Palladiumschwarz, Palladium auf Aktivkohle, Palladium auf Aluminiumoxid, Palladium auf Silica, Palladium auf Alkali- bzw. Erdalkalicarbonaten wie Natrium-, Kalium-, Calcium-, Strontium- oder Bariumcarbonat, Palladium auf Strontium- oder Bariumsulfat, bzw.

Palladiumverbindungen wie z.B. Palladium(II)acetat, Palladium(II)trifluoroacetat, Palladium(II)propionat, Palladium(II)acetylacetonat, Palladium(II)chlorid, -bromid, iodid, Additionsverbindungen des Typs PdL₂X₂ wobei X Chlor, Brom, Iod und L einem neutralen Liganden wie z. B. Ammoniak, Acetonitril, Propionitril, Benzonitril, Cyclooctadien entspricht, Palladium(II)nitrat, Palladium(II)sulfat,

Palladium(II)tetramin acetat, Palladium(II)tetrakis(acetonitril)-tetrafluoroborat, Tetrakis(triphenylphosphino)palladium(0) und Tris-(dibenzylidenacetone)-dipalladium(0).

- 5 Das erfindungsgemäße molare Verhältnis von Nickel, einer Nickelverbindung, Palladium oder einer Palladiumverbindung zu den Verbindungen (III) bzw. (IV) beträgt $0.1 \text{ n} : 1$ bis $0.00001 \text{ n} : 1$.

Erfindungsgemäß wird als Phosphor-haltiges Additiv ein Phosphin verwendet wird.

10

Erfindungsgemäße Phosphin-Liganden sind aus der Gruppe der Tri-Aryl-Phosphine, Di-Aryl-Alkyl-Phosphine, Aryl-Dialkyl-Phosphine, Trialkyl-Phosphine, Tri-Hetaryl-Phosphine, Di-Hetaryl-Alkyl-Phosphine, Hetaryl-Dialkyl-Phosphine, wobei die Substituenten am Phosphor gleich oder verschieden, chiral oder achiral sein können
15 wobei ein oder mehrere der Substituenten die Phosphorgruppen mehrerer Phosphine verknüpfen können und wobei ein Teil dieser Verknüpfungen auch ein oder mehrere Metallatome sein können, so z.B. Tri-*o*-tolylphosphin, Tri-*mesityl*phosphin, Tri-*o*-anisylphosphin, Tri-(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphin, *Tert*-butyl-di-*o*-tolylphosphin, Di-*tert*-butyl-*o*-tolylphosphin, Dicyclohexyl-2-biphenylphosphin, Di-*tert*-butyl-2-biphenylphosphin, Triethylphosphin, Tri-*iso*-propylphosphin, Tri-cyclohexylphosphin, Tri-*tert*-butylphosphin, Tri-*tert*-pentylphosphin,
20 Bis(di-*tert*-butylphosphino)methan, 1,1'-Bis(di-*tert*-butylphosphino)ferrocen.

25

Besonders bevorzugt sind die Phosphine Dicyclohexyl-2-biphenylphosphin, Di-*tert*-butyl-2-biphenylphosphin, Tri-*tert*-butylphosphin, Tri-*tert*-pentylphosphin.

Erfindungsgemäß werden als Stickstoff-haltige Additive Imidazolium-Salze, Imidazol-2-ylidene bzw. Amine und Aminocarbonsäuren verwendet.

30

Bevorzugt werden als stickstoff-haltige Additive Imidazolium-Salze wie z. B. 1,3-Bis(phenyl)imidazolium hydrochlorid, 1,3-Bis(2-methylphenyl)imidazolium hydrochlorid, 1,3-Bis(2,6-dimethylphenyl)imidazolium hydrochlorid, 1,3-Bis

(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolium hydrochlorid, 1,3-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)imidazolium hydrochlorid, 1,3-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenyl)imidazolium hydrochlorid, bzw. Imidazol-2-ylidene wie z. B. 1,3-Bis(phenyl)imidazol-2-yliden, 1,3-Bis(2-methylphenyl)imidazol-2-yliden, 1,3-Bis(2,6-dimethylphenyl)imidazol-2-yliden, 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden, 1,3-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)imidazol-2-yliden, 1,3-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenyl)imidazol-2-yliden, bzw. aromatische Amine und Aminocarbonsäuren wie Pyridin, Lutidin, 2,2'-Bipyridyl, oder Chinolin oder α -, β -, γ , δ -Aminocarbonsäuren bzw. deren N-alkylierte Formen bzw. deren Natrium- oder Kaliumsalze so z. B. Anthranilsäure, Dimethylantranilsäure, 2-Pyridincarbonsäure, Dimethylglycin, Dimethylaminobuttersäure oder 3-Indolylessigsäure verwendet.

Das erfindungsgemäße molare Verhältnis des Phosphor- bzw. Stickstoff-haltigen Additivs zu Nickel, einer Nickelverbindung, Palladium oder einer Palladiumverbindung beträgt 0.5 : 1 bis 1000 : 1.

Erfindungsgemäße Basen sind organische Base wie z. B. Alkali- und Erdalkalimetall-Alkoholate so z. B. Lithium-, Natrium, Kalium-, Magnesium-, Strontium- und Barium-methanolat, -ethanolat, -propanolat, -butanolat, -*iso*-propanolat, -*iso*-butanolat, -*sec*-butanolat, -*tert*-butanolat, -phenolat, organische Amine wie z.B. Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Di-*iso*-propylamin, N-Ethyl-di-*iso*-propylamin, Morpholin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, Pyridin, 2-, 3-, 4- Methylpyridin, Lutidin oder Collidin, Tetraalkylammoniumhydroxide so z.B. Tetramethyl-, Tetraethyl-, Tetrapropyl- und Tetrabutylammoniumhydroxid, Alkali- und Erdalkalimetall-Carboxylate so z. B. Lithium-, Natrium, Kalium-, Magnesium-, Strontium- und Barium-formiat, -acetat, -propionat, -butyrat, -oxalat, oder -benzoat oder Mischungen der genannten Basen.

Ebenfalls erfindungsgemäße Basen sind anorganische Basen wie z. B. Ammoniak, Alkali- und Erdalkalimetall-Oxide so z. B. Lithium-, Natrium, Kalium-, Magnesium-, Strontium- und Barium-oxid, Alkali- und Erdalkalimetall-hydroxide so z. B. Lithium-, Natrium, Kalium-, Magnesium-, Strontium- und Barium-hydroxid, Alkali- und Erdalkalimetall-carbonate so z. B. Lithium-, Natrium, Kalium-, Magnesium-,

Strontium- und Barium-carbonat, Alkalimetall-hydrogencarbonate so z. B. Lithium-, Natrium, Kalium-hydrogencarbonat, Alkalimetall-phosphate, hydrogenphosphate, dihydrogenphosphate so z. B. Lithium-, Natrium, Kalium-phosphat, -hydrogenphosphat, -dihydrogenphosphat oder Mischungen der genannten Basen.

5

Das erfindungsgemäße molare Verhältnis der organischen oder anorganischen Base zu den Verbindungen (III) bzw. (IV) beträgt $0.5 n : 1$ bis $100 n : 1$.

10

Erfindungsgemäße Reaktionsmedien sind protische oder aprotische, halogenfreie oder halogenierte Lösemittel so z.B. Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol oder Propylenglykol, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril oder Benzonitril, Ether wie Diethylether, THF oder Dioxan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, *o*-, *m*-, *p*-Xylol oder ein Gemisch der isomeren Xylole, Mesitylen, Anisol, Nitrobenzol oder Chlorbenzol, N,N-Dialkylamide wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidinon, Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, Sulfone wie Dimethylsulfon oder Sulfolan, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Trichlormethan, 1,1-Dichlorethan, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan.

15

20

Erfindungsgemäß wird die Umsetzung im Temperaturbereich von 0°C bis 200°C , bevorzugt bei 20°C bis 150°C , besonders bevorzugt bei 40°C bis 130°C durchgeführt.

25

Erfindungsgemäß liegt die Konzentration der Rhodium-haltigen bzw. Iridium-haltigen Edukte - Verbindungen (III) bzw. Verbindungen (IV) - im Bereich von 0.0005 mol/l bis 2 mol/l , besonders bevorzugt im Bereich von 0.002 mol/l bis 0.1 mol/l .

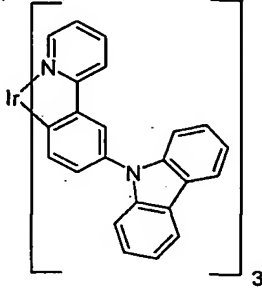
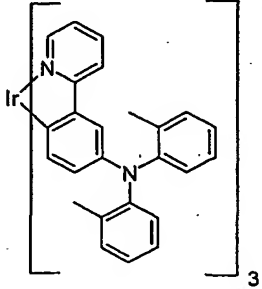
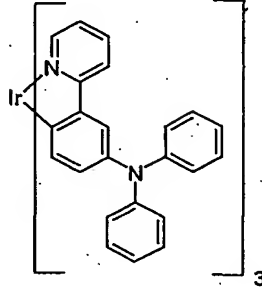
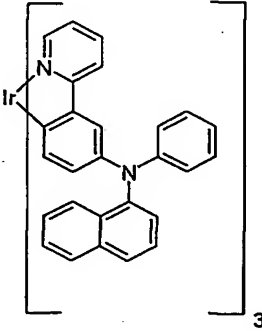
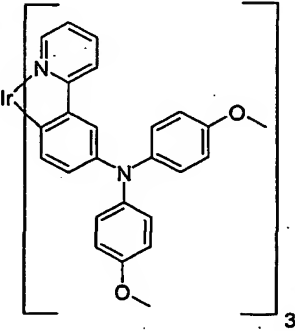
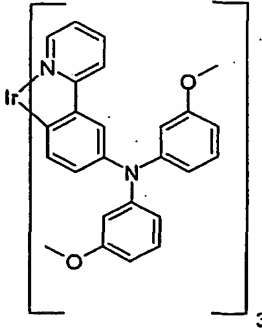
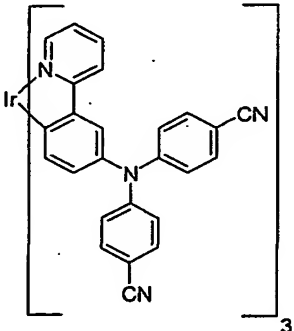
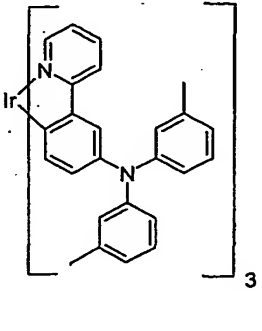
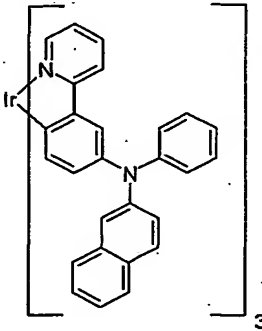
30

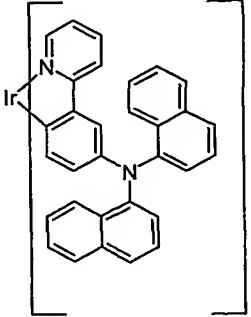
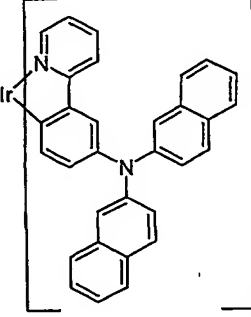
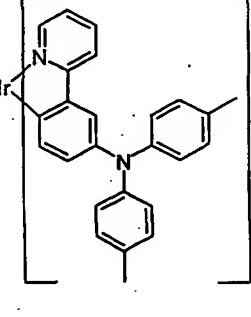
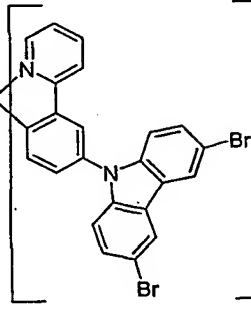
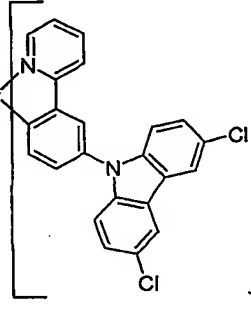
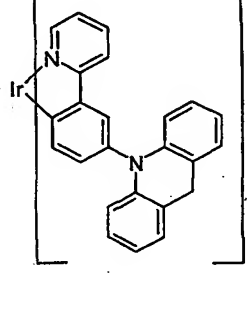
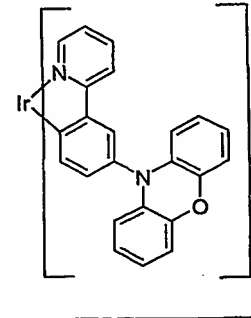
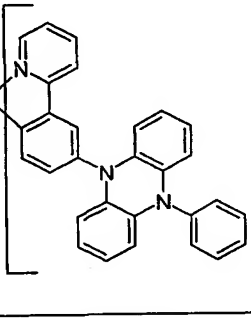
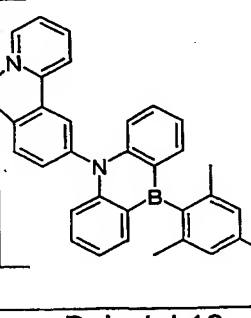
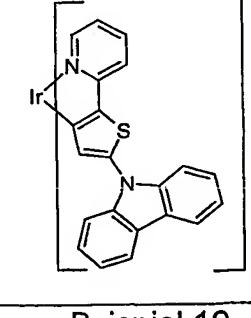
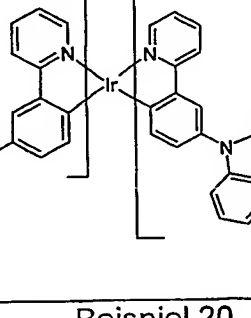
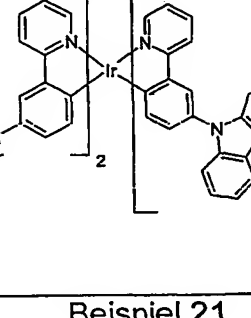
Erfindungsgemäß können die Rhodium-haltigen bzw. Iridium-haltigen Edukte gelöst oder suspendiert im Reaktionsmedium vorliegen.

Erfindungsgemäß wird die Reaktion innerhalb von 1 Stunde bis zu 100 Stunden durchgeführt, bevorzugt innerhalb von 1 h bis 60 h.

Erfindungsgemäß kann die Reaktion unter Zusatz von inerten Mahlkörpern wie z. B. Keramik-, Glas- oder Metallkugeln oder Pall- oder Raschig-Ringen durchgeführt werden.

- 5 Mit den hier erläuterten Synthesemethoden lassen sich unter anderem die im folgenden dargestellten Beispiele für Verbindungen (I) bzw. (II) herstellen.

		
Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
		
Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6
		
Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9

		
Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12
		
Beispiel 13	Beispiel 14	Beispiel 15
		
Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18
		
Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21

Beispiel 22	Beispiel 23	Beispiel 24
Beispiel 25	Beispiel 26	Beispiel 27

Die so erhaltenen erfindungsgemäßen Verbindungen - z.B. Verbindung gemäß den Beispielen 13, 22, 23 und 24 – können nun als Co-Monomere in konjugierte oder auch teilkonjugierte Polymere mit ein-polymerisiert werden. So können sie u. a. in lösliche Polyfluorene (z. B. gemäß EP-A-842208 oder WO 00/22026), Poly-

5 spirobifluorene (z. B. gemäß EP-A- 707020), Poly-para-phenylene (z. B. gemäß WO 92/18552), Poly-carbazole, Polythiophene (z. B. gemäß EP-A-1028136) oder auch Copolymere die mehrere der hier genannten Einheiten aufweisen, durch Polymerisation inkorporiert werden.

10 Diese Polymere finden Verwendung als aktive Komponenten in elektronischen Bauteilen, wie z. B. Organischen Leuchtdioden (OLEDs), Organischen Integrierten Schaltungen (O-ICs), Organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), Organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), Organischen Solarzellen (O-SCs) oder auch

15 Organische Laserdioden (O-Laser).

Die in EP-A-842208 und WO 00/22026 offenbarten Polyfluorene sind Bestandteil dieser Beschreibung.

Die in EP-A-707020 offenbarten Poly-spirobifluorene sind Bestandteil dieser Beschreibung.

Die in WO 92/18552 offenbarten Poly-para-phenylene sind Bestandteil dieser Beschreibung.

Die in EP-A-1028136 offenbarten Polythiophene sind Bestandteil dieser Beschreibung.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Verbindungen natürlich auch durch die beispielsweise o. g. Reaktionstypen weiter funktionalisiert werden, und so zu erweiterten niedermolekularen Rh- oder Ir-Komplexen umgesetzt werden. Hier ist als Beispiel die Funktionalisierung mit Arylboronsäuren gem. SUZUKI oder mit Aminen gem. HARTWIG-BUCHWALD zu nennen.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf beschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Komplexe herstellen bzw. das erfindungsgemäße Verfahren anwenden.

1. Synthese von symmetrisch und asymmetrisch funktionalisierten tris-orthometallierten Organo-Rhodium- bzw. Organo-Iridium-Verbindungen:

Die nachfolgenden Synthesen wurden - sofern nicht anders angegeben - an unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmittel durchgeführt. Die Edukte wurden von ALDRICH [Diphenylamin, Phenyl-1-naphthylamin, Carbazol, Natrium-*tert*-butanolat, Kaliumphosphat wasserfrei, Palladium(II)acetat, Tri-*tert*-butylphosphin] bezogen. *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-bromphenyl)- κ C]-iridium(III) wurde, wie in der nicht offengelegten Anmeldung DE 10109027.7 beschrieben, dargestellt.

Die Zuordnung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale wurde jeweils über DEPT-135-Spektren abgesichert (p = primäres, t = tertiäres, q = quartäres C-Atom).

Beispiel 1: *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-(*N*-carbazolyl)phenyl)- κ C]-iridium(III)

Eine Mischung von 8.915 g (10 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-bromphenyl)- κ C]-iridium(III), 10.033 g (60 mmol) Carbazol, 25.474 g (120 mmol) Tri-kaliumphosphat (wasserfrei), 134.7 mg (0.6 mmol) Palladium(II)acetat, 607.0 mg (3 mmol) Tri-*tert*-butylphosphin, 200 g Glasperlen (Durchmesser 0.6 cm) und 200 ml Xylol

(Isomerengemisch) wurde - unter gutem Rühren mit einem KPG-Rührer - 60 h auf 130°C erhitzt. Nach Erkalten wurden die Glasperlen abgesiebt. Das Filtrat wurde zweimal mit je 200 ml Wasser gewaschen. Anschließend wurde der mikrokristalline Niederschlag abfiltriert (P4). Der mikrokristalline Niederschlag wurde in 500 ml Chloroform gelöst, die Lösung wurde über Celite abfiltriert, auf ein Volumen von 50 ml eingengt, und schließlich unter Rühren mit 400 ml Ethanol versetzt. Der so erhaltene gelbe, mikrokristalline Niederschlag wurde abfiltriert (P4) und dreimal mit je 100 ml Ethanol gewaschen und dann im Vakuum (60°C, 10⁻⁴ mbar) getrocknet.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.0 % nach ¹H-NMR - betrug 10.838 - 11.140 g entsprechend 94.2 - 96.8 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 50 μ l N₂H₄ x H₂O): [ppm] = 8.13 - 8.09 (br. m, 6H), 7.82-7.77 (br. m, 6 H), 7.69 - 7.67 (br. m, 3 H), 7.62 - 7.58 (m, 3 H), 7.41 - 7.37 (br. m, 6 H), 7.34 - 7.29 (br. m, 6 H), 7.25 - 7.19 (m, 9 H), 7.14 - 7.11 (m, 3 H), 7.02 - 6.98 (m, 3 H).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 50 μ l N₂H₄ x H₂O): [ppm] = 166.01 (q), 160.06 (q), 147.35 (q), 145.16 (q), 141.51 (q), 138.11 (t), 136.64 (t), 130.41 (t), 129.32 (t), 125.68 (t), 123.05 (q), 122.95 (t), 122.71 (t), 120.17 (t), 119.40 (t), 119.35 (t), 110.08 (t).

Beispiel 2: *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-(*N*-carbazolyl)phenyl)- κ C]-iridium(III)

Durchführung analog zu Beispiel 1, wobei das *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-bromphenyl)- κ C]-iridium(III) durch 10.325 g (10 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-iodphenyl)- κ C]-iridium(III) ersetzt wurde.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.0 % nach ¹H-NMR - betrug 10.943 - 11.162 g entsprechend 95.1 - 97.0 %.

¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren siehe Beispiel 1.

**Beispiel 3: *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-(*N*-diphenylamino)phenyl)- κ C]-
iridium(III)**

Eine Mischung von 8.915 g (10 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-bromphenyl)- κ C]-
iridium(III), 6.769 g (40 mmol) Diphenylamin, 4.806 g (50 mmol) Natrium-*tert*-
butanolat, 22.5 mg (0.1 mmol) Palladium(II)acetat, 40,5 mg (0.2 mmol) Tri-*tert*-
butylphosphin und 200 ml Toluol wurde - unter gutem Rühren mit einem KPG-
Rührer - 16 h unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmischung wurde
zweimal mit je 200 ml Wasser gewaschen. Anschließend wurde der mikrokristalline
Niederschlag abfiltriert (P4). Der mikrokristalline Niederschlag wurde in 500 ml
Chloroform gelöst, die Lösung wurde über Celite abfiltriert, auf ein Volumen von
50 ml eingeeengt, und schließlich unter Rühren mit 400 ml Ethanol versetzt. Der so
erhaltene orange, mikrokristalline Niederschlag wurde abfiltriert (P4) und dreimal
mit je 100 ml Ethanol gewaschen und dann im Vakuum (60°C, 10⁻⁴ mbar)
getrocknet. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.0 % nach ¹H-NMR - betrug
11.022 - 11.290 g entsprechend 95.3 - 97.6 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 50 μ l N₂H₄ x H₂O): [ppm] = 7.70 - 7.67 (br. m, 3 H), 7.56 - 7.51 (m, 6 H), 7.46 - 7.44 (m, 3 H), 7.17 - 7.12 (m, 12 H), 7.05 - 7.02 (m, 12 H), 6.89 - 6.84 (m, 12 H), 6.73 - 6.71 (m, 3 H).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 50 μ l N₂H₄ x H₂O): [ppm] = 166.30 (q), 156.65 (q), 148.32 (q), 147.11 (t), 144.64 (q), 140.09 (q), 137.66 (t), 135.90 (t), 129.21 (t), 128.89 (t), 122.54 (t), 122.46 (t), 121.96 (t), 121.13 (t), 119.22 (t).

**Beispiel 4: *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-(N-(1-naphthyl)-phenyl)phenyl))- κ C]-
iridium(III)]**

Eine Mischung von 8.915 g (10 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-bromphenyl)- κ C]-
iridium(III), 8.772 g (40 mmol) N-(1-Naphthyl)-phenylamin, 4.806 g (50 mmol)
5 Natrium-*tert*-butanolat, 22.5 mg (0.1 mmol) Palladium(II)acetat, 40,5 mg (0.2 mmol)
Tri-*tert*-butylphosphin und 200 ml Toluol wurde, unter gutem Rühren mit einem KPG-
Rührer, 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmischung wurde zweimal
mit je 200 ml Wasser gewaschen. Anschließend wurde der mikrokristalline
Niederschlag abfiltriert (P4). Der mikrokristalline Niederschlag wurde in 500 ml
10 Chloroform gelöst, die Lösung wurde über Celite abfiltriert, auf ein Volumen von
50 ml eingeeengt, und schließlich unter Rühren mit 400 ml Ethanol versetzt. Der so
erhaltene mikrokristalline Niederschlag wurde abfiltriert (P4) und dreimal mit je
100 ml Ethanol gewaschen und dann im Vakuum (60°C, 10⁻⁴ mbar) getrocknet. Die
Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.0% nach ¹H-NMR - betrug 12.417 - 12.683 g
15 entsprechend 95.0 - 96.8 %.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 50 μ l N₂H₄ x H₂O): [ppm] = 7.99 - 7.95 (m, 3 H), 7.84 - 7.80 (m, 3
H), 7.70 - 7.67 (m, 3 H), 7.61 - 7.56 (m, 3 H), 7.56 - 7.53 (m, 3H), 7.53 - 7.45 (m,
6 H), 7.43 - 7.32 (m, 6 H), 7.32 - 7.24 (m, 6 H), 7.06 - 7.01 (m, 6 H), 6.87 - 6.83 (m,
3 H), 6.77 - 6.70 (m, 12 H), 6.68 - 6.65 (m, 3 H).

20 ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 50 μ l N₂H₄ x H₂O): [ppm] = 166.36 (q), 155.68 (q), 149.98 (q),
147.48 (t), 144.87 (q), 144.29 (q), 141.44 (q), 141.44 (q), 137.51 (t), 136.38 (t),
135.64 (q), 131.58 (q), 129.03 (t), 128.54 (t), 127.56 (t), 127.01 (t), 126.64 (t),
126.20 (t), 126.20 (t), 126.02 (t), 124.77 (t), 122.55 (t), 120.89 (t), 119.58 (t), 119.34
(t), 119.18 (t).

**Beispiel 5: *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-(bis(4-methoxyphenyl)phenyl))- κ C]-
iridium(III)]**

Eine Mischung von 8.915 g (10 mmol) *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)(5-bromphenyl)- κ C]-
iridium(III), 9.171 g (40 mmol) Bis(4-methoxyphenyl)amin, 4.806 g (50 mmol)
30 Natrium-*tert*-butanolat, 22.5 mg (0.1 mmol) Palladium(II)acetat, 40,5 mg (0.2 mmol)
Tri-*tert*-butylphosphin und 200 ml Toluol wurde, unter gutem Rühren mit einem KPG-
Rührer, 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmischung wurde zweimal
mit je 200 ml Wasser gewaschen. Anschließend wurde der mikrokristalline

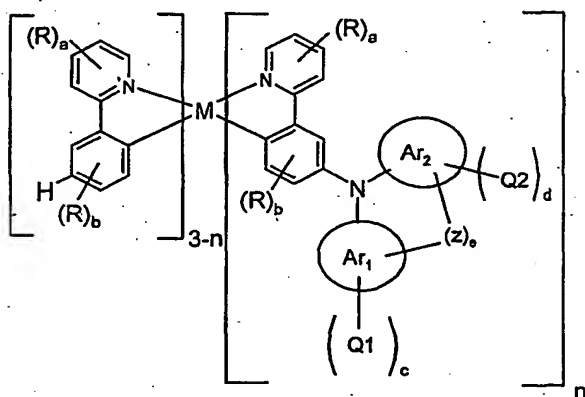
Niederschlag abfiltriert (P4). Der mikrokristalline Niederschlag wurde in 500 ml Chloroform gelöst, die Lösung wurde über Celite abfiltriert, auf ein Volumen von 50 ml eingeeengt, und schließlich unter Rühren mit 400 ml Ethanol versetzt. Der so erhaltene mikrokristalline Niederschlag wurde abfiltriert (P4) und dreimal mit je 100 ml Ethanol gewaschen und dann im Vakuum (60°C, 10^{-4} mbar) getrocknet. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.0 % nach ^1H -NMR - betrug 12.763 - 12.994 g entsprechend 94.6 - 96.3 %.

^1H -NMR (CDCl_3 , 50 μl $\text{N}_2\text{H}_4 \times \text{H}_2\text{O}$): [ppm] = 7.58 - 7.55 (m, 3 H), 7.47 - 7.41 (m, 6 H), 7.29 - 7.27 (m, 3 H), 6.90 - 6.85 (m, 12 H), 6.79 - 6.75 (m, 3 H), 6.72 - 6.69 (m, 3 H), 6.68 - 6.63 (m, 12 H), 6.60 - 6.57 (m, 3 H), 3.73 (s, 18 H, CH_3).

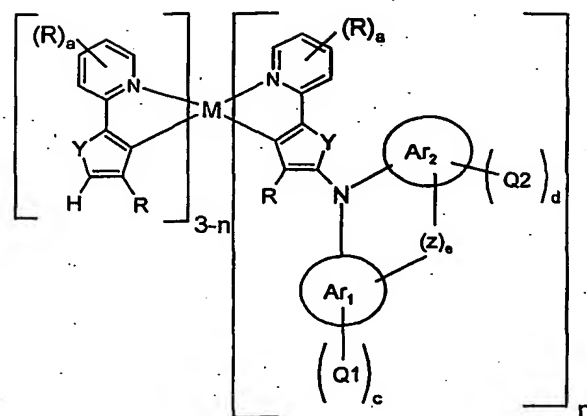
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 50 μl $\text{N}_2\text{H}_4 \times \text{H}_2\text{O}$): [ppm] = 166.45 (q), 154.73 (q), 154.33 (q), 147.06 (t), 144.19 (q), 142.37 (q), 141.18 (q), 137.30 (t), 135.67 (t), 127.27 (t), 124.29 (t), 121.77 (t), 120.28 (t), 119.01 (t), 114.34 (t), 55.47 (p).

Patentansprüche:

1. Verbindungen der Formel (I) und (II),



Verbindungen(I)



Verbindungen (II)

5 wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Rh, Ir;

Y O, S, Se;

Z B-R¹, C(R)₂, -CH=CH-, -CR¹=CH-, -CR¹=CR¹-, C=O, NH, NR¹, PR¹,
P(O)R¹, P(S)R¹, O, S, S=O, S(=O)₂, Se oder eine C-C-Einfachbindung;

10 R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, oder -CONR²- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

20 Ar₁, Ar₂ eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen;

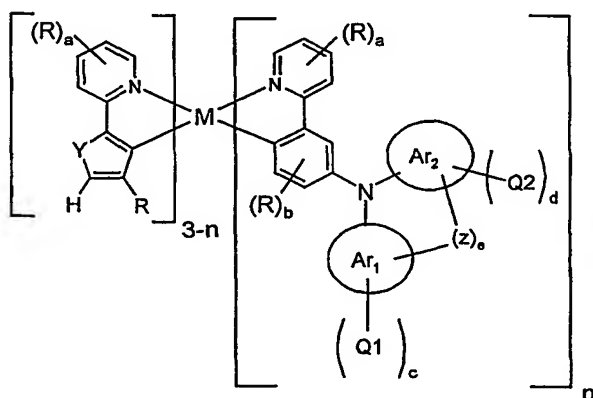
Q1, Q2 ist, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten und steht für F, Cl, Br, CN, NO₂ oder eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-,

25

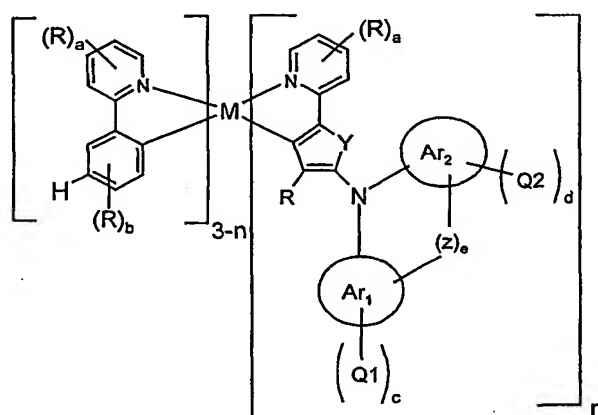
$-\text{NR}^1-$, $-(\text{NR}^2\text{R}^3)^+\text{A}^-$, oder $-\text{CONR}^4-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atome, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann;

- 5 A^- ein einfach geladenes Anion oder dessen Äquivalent;
 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;
 a ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt 0 oder 1;
 10 b ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1;
 c, d ist 0, 1, 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt 0 oder 1;
 e ist 0 oder 1
 n ist 1, 2 oder 3

2. Verbindungen der Formel (Ia) und (IIa)



Verbindungen (Ia)



Verbindungen (IIa)

wobei die Symbole und Indizes die Bedeutungen wie in Anspruch 1 haben.

3. Verbindungen gemäß Anspruch 1 und/oder 2 bei denen das Symbol $\text{Y} = \text{O}, \text{S}$ bedeutet.

4. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß für $Z = C(R)_2$, $-CH=CH-$, $-CR^1=CH-$, $-CR^1=CR^1-$, $C=O$, NH , NR^1 , O , S und $C-C$ -Einfachbindung gilt.

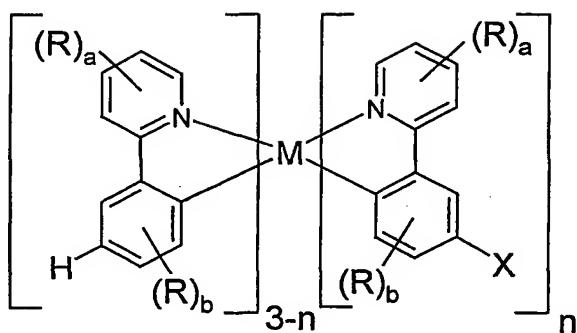
5. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß für $R = H$, F , Cl , NO_2 , CN , eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 6 C-Atomen gilt.

6. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß für Ar_1 und Ar_2 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für Phenyl, 1- bzw. 2-Naphthyl, 1-, 2- bzw. 9-Anthracenyl, 2-, 3- bzw. 4-Pyridinyl, 2-, 4- bzw. 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 3- bzw. 4-Pyridazinyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- bzw. 8-Chinolinyl, 2- bzw. 3-Pyrrolyl, 3-, 4-, 5-Pyrazolyl, 2-, 4-, 5-Imidazolyl, 2-, 3-Thiophenyl, 2-, 3-Selenophenyl, 2- bzw. 3-Furanyl und 2-(1,3,4-Oxadiazol)yl steht.

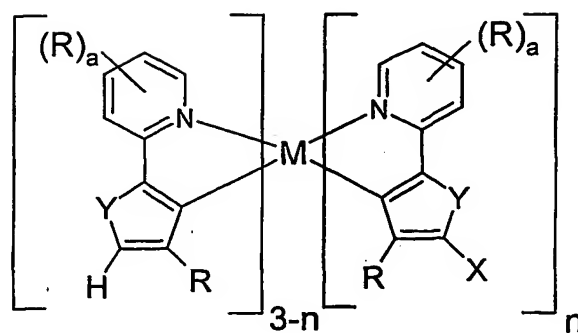
7. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß die Diarylamino-Einheit Ar_1-N-Ar_2 einer Diphenylamino-, einer N-(1-naphthyl)-phenyl-amino-, einer Di(1-naphthyl)amino-, einer N-(2-naphthyl)-phenyl-amino-, einer Di(2-naphthyl)amino-, einer Bis(4-methoxyphenyl)amino-, einer Bis(4-Dimethylaminophenyl)amino-, einer Carbazolyl-, einer 3,6-Dichlorcarbazolyl-, einer 3,6-Dibromcarbazolyl-, einer Phenoxazin- oder einer Phenothiazin-Einheit entspricht.

8. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, daß für Q_1 und $Q_2 = F$, Cl , Br , CN , NO_2 oder eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, wobei eine CH_2 -Gruppe durch $-NR^1-$ ersetzt sein kann, gilt.

9. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäß Anspruch 1, durch Umsetzung der Verbindungen (III) bzw. (IV),



Verbindung (III)



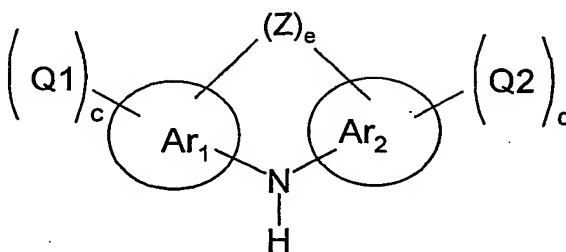
Verbindung (IV)

worin

X Cl, Br oder I ist,

5

mit einem sekundären Diaryl-Amin der Formel (I)



Formel (I)

10

und die restlichen Symbole und Indizes gemäß Anspruch 1 sind, in einem Reaktionsmedium und in Gegenwart eines Übergangsmetalls bzw. einer Übergangsmetallverbindung, eines Phosphor-haltigen bzw. Stickstoff-haltigen Additivs und einer Base.

15

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Übergangsmetall bzw. Übergangsmetallverbindung Nickel bzw. Nickelverbindungen bzw. Palladium bzw. Palladiumverbindungen verwendet werden.

20

11. Verfahren gemäß den Ansprüchen 10 und/oder 11 dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis von Nickel oder einer Nickelverbindung bzw. von Palladium oder einer Palladiumverbindung zu den Verbindungen (III) bzw. (IV) 0.1 n : 1 bis 0.00001 n : 1 beträgt.

12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 11 dadurch gekennzeichnet, daß als Phosphor-haltiges Additiv ein Phosphin verwendet wird.

13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 12 dadurch gekennzeichnet, daß als Stickstoff-haltige Additive Imidazolium-Salze, Imidazol-2-ylidene, Amine oder Aminocarbonsäuren verwendet werden.

14. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 13 dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis der phosphor-haltigen bzw. stickstoff-haltigen Additive zu den Übergangsmetallen bzw. Übergangsmetallverbindungen Nickel, einer Nickelverbindung, Palladium oder einer Palladiumverbindung 0.5 : 1 bis 1000 : 1 beträgt.

15. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 14 dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis der organischen bzw. anorganischen Base zu den Verbindungen (III) bzw. (IV) $0.5 n : 1$ bis $100 n : 1$ beträgt.

16. Verbindungen gemäß Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß, ihre Reinheit (mittels $^1\text{H-NMR}$ und/oder HPLC bestimmt) mehr als 99% beträgt.

17. Konjugierte oder teilkonjugierte Polymere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I/Ia) und/oder (II/IIa) gemäß den Ansprüchen 1 oder 2.

18. Polymere gemäß Anspruch 17 dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe Polyfluorene, Poly-spirobifluorene, Poly-para-phenylene, Poly-carbazole, Poly-vinylcarbazole, Polythiophene oder auch aus Copolymeren, die mehrere der hier genannten Einheiten aufweisen, ausgewählt ist.

19. Polymere gemäß den Ansprüchen 17 und/oder 18 dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer in organischen Lösemitteln löslich ist.

20. Elektronisches Bauteil enthaltend mindestens ein Polymer gemäß einem der Ansprüche 17 bis 19.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/03704

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07F15/00 H05B33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07F H05B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>HONG ZHI XIE ET AL: "Reduction of Self-Quenching Effect in Organic Electrophosphorescence Emitting Devices via the Use of Sterically Hindered Spacers in Phosphorescence Molecules" ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, no. 16, 2001, pages 1245-1248, XP002196400 ISSN: 0935-9648 "Experimental" page 1248</p> <p style="text-align: center;">--- -/-</p>	1,2,17, 20

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 August 2002

Date of mailing of the international search report

20/08/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Bader, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/03704

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LAMANSKY S ET AL: "Synthesis and Characterization of Phosphorescent Cyclometalated Iridium Complexes" INORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US, vol. 40, no. 7, 2001, pages 1704-1711, XP002196399 ISSN: 0020-1669 page 1705, column 1706	1,2,17
A	GRUSHIN V V ET AL: "New, efficient electroluminescent materials based on organometallic Ir complexes" CHEMICAL COMMUNICATIONS, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, GB, 2001, pages 1494-1495, XP002196401 ISSN: 1359-7345 the whole document	1,2,17, 20
A	SERGEY LAMANSKY: "Molecularly doped polymer light emitting diodes utilizing phosphorescent Pt(II) and Ir(III) dopants" ORGANIC ELECTRONICS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, no. 2, 2001, pages 53-62, XP002196402 ISSN: 1566-1199 page 59 -page 61	1,2,17, 20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/03704

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07F15/00 H05B33/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F H05B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	HONG ZHI XIE ET AL: "Reduction of Self-Quenching Effect in Organic Electrophosphorescence Emitting Devices via the Use of Sterically Hindered Spacers in Phosphorescence Molecules" ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, Nr. 16, 2001, Seiten 1245-1248, XP002196400 ISSN: 0935-9648 "Experimental" Seite 1248 --- -/-	1,2,17, 20



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. August 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/08/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bader, K

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	LAMANSKY S ET AL: "Synthesis and Characterization of Phosphorescent Cyclometalated Iridium Complexes" INORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US, Bd. 40, Nr. 7, 2001, Seiten 1704-1711, XP002196399 ISSN: 0020-1669 Seite 1705, Spalte 1706	1,2,17
A	GRUSHIN V V ET AL: "New, efficient electroluminescent materials based on organometallic Ir complexes" CHEMICAL COMMUNICATIONS, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, GB, 2001, Seiten 1494-1495, XP002196401 ISSN: 1359-7345 das ganze Dokument	1,2,17, 20
A	SERGEY LAMANSKY: "Molecularly doped polymer light emitting diodes utilizing phosphorescent Pt(II) and Ir(III) dopants" ORGANIC ELECTRONICS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Nr. 2, 2001, Seiten 53-62, XP002196402 ISSN: 1566-1199 Seite 59 -Seite 61	1,2,17, 20

THIS PAGE BLANK (USPTO)